

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)	(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)
(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)	(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)
(11) 【公開番号】 特開平 9-50823	(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-50823
(43) 【公開日】 平成 9 年 (1997) 2 月 18 日	(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1997 (1997) February 18 day
(54) 【発明の名称】 二次電池	(54) [Title of Invention] SECONDARY BATTERY
(51) 【国際特許分類第 6 版】	(51) [International Patent Classification 6th Edition]
H01M 10/40	H01M 10/40
2/02	2/02
【FI】	[FI]
H01M 10/40 A	H01M 10/40 A
Z	Z
2/02 A	2/02 A
【審査請求】 未請求	[Request for Examination] Examination not requested
【請求項の数】 6	[Number of Claims] 6
【出願形態】 F D	[Form of Application] Floppy disk
【全頁数】 7	[Number of Pages in Document] 7
(21) 【出願番号】 特願平 7-317373	(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 7-317373
(22) 【出願日】 平成 7 年 (1995) 11 月 10 日	(22) [Application Date] 1995 (1995) November 10 day
(31) 【優先権主張番号】 特願平 7-158647	(31) [Priority Application Number] Japan Patent Application Hei 7-158647
(32) 【優先日】 平 7 (1995) 6 月 1 日	(32) [Priority Date] Flat 7(1995) June 1 day
(33) 【優先権主張国】 日本 (JP)	(33) [Priority Country] Japan (JP)
(71) 【出願人】	(71) [Applicant]
【識別番号】 000006747	[Applicant Code] 000006747

【氏名又は名称】株式会社リコー

【住所又は居所】東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号

(72) 【発明者】

【氏名】藤井 俊茂 |

【住所又は居所】東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
株式会社リコー内

(72) 【発明者】

【氏名】木村 興利 |

【住所又は居所】東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
株式会社リコー内

(72) 【発明者】

【氏名】家地 洋之 |

【住所又は居所】東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
株式会社リコー内

(72) 【発明者】

【氏名】林 嘉隆

【住所又は居所】東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
株式会社リコー内

(72) 【発明者】

【氏名】黒沢 美子 |

【住所又は居所】東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
株式会社リコー内

(72) 【発明者】

【氏名】片桐 伸夫 |

【住所又は居所】東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
株式会社リコー内

(72) 【発明者】

【氏名】加幡 利幸 |

【住所又は居所】東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
株式会社リコー内

(72) 【発明者】

【氏名】大澤 利幸 |

[Name] RICOH CO. LTD. (DB 69-054-9118)

[Address] Tokyo Ota-ku Nakamagome 1-3-6

(72) [Inventor]

[Name] Fujii Satoshi Shigeru

[Address] Inside of Tokyo Ota-ku Nakamagome 1-3-6 Ricoh
Co. Ltd. (DB 69-054-9118)

(72) [Inventor]

[Name] Kimura Okitoshi

[Address] Inside of Tokyo Ota-ku Nakamagome 1-3-6 Ricoh
Co. Ltd. (DB 69-054-9118)

(72) [Inventor]

[Name] House area Hiroyuki

[Address] Inside of Tokyo Ota-ku Nakamagome 1-3-6 Ricoh
Co. Ltd. (DB 69-054-9118)

(72) [Inventor]

[Name] Hayashi Yoshitaka

[Address] Inside of Tokyo Ota-ku Nakamagome 1-3-6 Ricoh
Co. Ltd. (DB 69-054-9118)

(72) [Inventor]

[Name] Kurosawa Yoshiko

[Address] Inside of Tokyo Ota-ku Nakamagome 1-3-6 Ricoh
Co. Ltd. (DB 69-054-9118)

(72) [Inventor]

[Name] Katagiri Nobuo

[Address] Inside of Tokyo Ota-ku Nakamagome 1-3-6 Ricoh
Co. Ltd. (DB 69-054-9118)

(72) [Inventor]

[Name] Kuwataha Toshiyuki

[Address] Inside of Tokyo Ota-ku Nakamagome 1-3-6 Ricoh
Co. Ltd. (DB 69-054-9118)

(72) [Inventor]

[Name] Ozawa Toshiyuki

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
株式会社リコー内

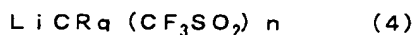
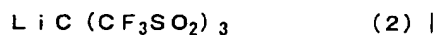
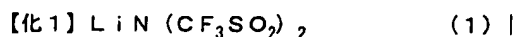
(74) 【代理人】

【弁理士】

(57) 【要約】

【課題】 リチウム電池の容器および／または集電体、特にアルミニウムで作られた容器および／または集電体が実用上腐食が無く、かつ高エネルギー容量を有する電池の提供。

【解決手段】 少なくとも正極集電体層、正極活物質層、電解質層、リチウムもしくはリチウム化合物からなる負極活物質層、および負極集電体層の積層構造体と外装容器からなる二次電池において、該外装容器がアルミニウムまたはアルミニウムを主とする材質からなり、かつ電解質層の電解質塩が下式（１）、（２）、（３）および（４）で示されるスルホン酸塩よりなる群から選ばれた少なくとも１種とスルホン酸リチウム塩以外の少なくとも１種のリチウム塩とを併用することを特徴とする二次電池。



（式中、Rはアルキル基であり、qおよびnは正の整数を表わす。ただし、qとnの合計は3である。）

【特許請求の範囲】

【請求項１】 少なくとも正極集電体層、正極活物質層、電解質層、リチウムもしくはリチウム化合物からなる負極活物質層、および負極集電体層の積層構造体と外装容器からなる二次電池において、該外装容器がアルミニウムまたはアルミニウムを主とする材質からなり、かつ電解質層の電解質塩が下式（１）、（２）、（３）および（４）で示されるスルホン酸塩よりなる群から選ばれた少なくとも１種とスルホン酸リチウム塩以外の少なくとも１種のリチウム塩とを併用することを特徴とする二次電池。

[Address] Inside of Tokyo Ota-ku Nakamagome 1-3-6 Ricoh Co. Ltd. (DB 69-054-9118)

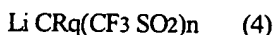
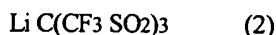
(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

(57) [Abstract]

[Problem] Offer of battery where container and/or current collector of lithium battery, container and/or current collector which was made with especially aluminum is not corrosion in regard to utility, at same time possesses high energy capacity.

[Means of Solution] At least positive electrode collector layer, positive electrode active material layer, electrolyte layer, It consists of lithium or lithium compound negative electrode active material layer, It consists of material where said outdoor container makes aluminum or aluminum main and in laminated structure of negative electrode collector layer and secondary battery which consists of the outdoor container, secondary battery which designates that it jointly uses with at least 1 kind and lithium salt of at least 1 kind other than lithium sulfonate salt which are chosen from the group which consists of sulfonate where at same time electrolyte salt of electrolyte layer is shown with formula below (1), (2), (3) and (4) as feature.



(In Formula, R is alkyl group, q and n display the positive integer. However, total of q and n is 3.)

[Claim(s)]

[Claim 1] At least positive electrode collector layer, positive electrode active material layer, electrolyte layer, It consists of lithium or lithium compound negative electrode active material layer, It consists of material where said outdoor container makes aluminum or aluminum main and in laminated structure of negative electrode collector layer and secondary battery which consists of the outdoor container, secondary battery which designates that it jointly uses with at least 1 kind and lithium salt of at least 1 kind other than lithium sulfonate salt which are chosen from the group which consists of sulfonate where at same time electrolyte salt of electrolyte layer is shown with formula below (1), (2), (3) and (4) as feature.

【化1】 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (1) |

$\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ (2) |

$\text{LiOCF}_3\text{SO}_2$ (3)

$\text{LiCR}_q(\text{CF}_3\text{SO}_2)_n$ (4)

(式中、Rはアルキル基であり、qおよびnは正の整数を表わす。ただし、qとnの合計は3である。)

【請求項2】 請求項1記載の二次電池において、容器から絶縁された2つの端子を有し、該端子がステンレス、ニッケルもしくはそれらの合金からなることを特徴とする二次電池。

【請求項3】 請求項1または2記載の二次電池において、正極活物質層が無機活物質材料と導電性高分子材料との複合材料である二次電池。|

【請求項4】 請求項3記載の二次電池において、無機活物質材料が五酸化バナジウムであり、導電性活物質材料がポリアニリンである二次電池。

【請求項5】 請求項1、2、3または4記載の二次電池において、電解質の溶媒が、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートおよびジメチルカーボネートの混合溶媒である二次電池。

【請求項6】 請求項1、2、3、4または5記載の二次電池において、電解質層が固体電解質である二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】 本発明は、非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来技術】 近年の電子機器の小型化、薄型化、軽量化の進歩は目ざましいものがあり、とりわけOA分野においてはデスクトップ型からラップトップ型、ノートブック型へと小型軽量化している。加えて、電子手帳、電子スチルカメラ等の新しい小型電子機器の分野も出現し、さらには従来のハードディスク、フロッピーディスクの小型化に加えて新しいメモリーメディアであるメモリーカードの開発も進められている。このような電子機器の小型化、薄型化、軽量化の波の中でこれらの電力をささ

[Chemical Formula 1] $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (1)

$\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ (2)

$\text{LiOCF}_3\text{SO}_2$ (3)

$\text{LiCR}_q(\text{CF}_3\text{SO}_2)_n$ (4)

(In Formula, R is alkyl group, q and n display the positive integer. However, total of q and n is 3.)

[Claim 2] It possesses 2 terminal which insulating is done from container in these secondary battery which is stated in Claim 1, secondary battery which designates that the said terminal consists of stainless steel, nickel or those alloy as feature.

[Claim 3] Secondary battery where positive electrode active material layer is composite material of inorganic active substance material and conductive polymer material in the secondary battery which is stated in Claim 1 or 2.

[Claim 4] inorganic active substance material is vanadium pentoxide in secondary battery which is stated in Claim 3, these secondary battery where electrical conductivity active substance material is polyaniline.

[Claim 5] In secondary battery which is stated in Claim 1, 2, 3 or 4, solvent of electrolyte, these secondary battery which is a mixed solvent of propylene carbonate, ethylene carbonate and dimethyl carbonate.

[Claim 6] Secondary battery where electrolyte layer is solid electrolyte in secondary battery which is stated in the Claim 1, 2, 3 and 4 or 5.

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological field] This invention regards nonaqueous electrolyte secondary battery.

[0002]

[Prior Art] Miniaturization of electronic equipment of recent years, as for progress of making thin and weight reduction there are remarkable ones, from desktop type miniature weight reduction they have done to laptop type and notebook type especially regarding OA field. In addition, electronic memopad and also field of electronic still camera or other new miniature electronic equipment appears, furthermore also development of memory card which is a new memory media in addition to miniaturization of conventional hard disk and floppy disk is

える二次電池にも高性能化が要求されてきている。このような要望の中、鉛蓄電池やニッカド電池に代わる高エネルギー密度電池としてリチウム二次電池の開発が急速に進められてきた。リチウム二次電池においては、電極面積を広げて電流放電時の電池特性を良好にするために、正極板と負極板とをセパレーターを介して渦巻き状に巻回して電池が構成される場合が多い。このようなときに構成される電池の形状としてはほとんどが円筒形である。しかし、近年電池を使用する機器の設計者からは、電池形状を機器の形状に合わせたものにするようにとの要望が多く寄せられるようになってきた。この要望に応える形で近年薄型化を意図するものとしてペーパー電池、薄型扁平電池、あるいはプレート状電池と称される薄型の電池が開発されている。これらの電池ケースは現在内側と外側とにニッケルメッキをした鋼板、もしくはステンレスを材料として製造されている。また、内部ショート防止のため、あるいはリチウムがケース内に析出するのを防止するために電池容器内部を絶縁化することが行なわれている。しかしながら、上記のように内側と外側とにニッケルメッキをした鋼板、若しくはステンレスを電池容器材料として用いた場合、あるいは内部を絶縁化した電池容器の場合、その重量が問題となる。比重は鋼で7.8、ステンレスで7.8~8.0であり、更なる容量密度の高いリチウム二次電池を開発するには、より軽い電池容器を提供しなければならなかった。また、電池要素の中で体積もしくは重量あたりに占める割合が大きいのが集電体に用いる金属であり、本部材を軽量にすることでより容量密度の高い二次電池が提供できる。そこで、軽量な金属であるアルミニウム（比重：約2.7）を主とした材質で容器若しくは集電体を構成する方法が採用されるのだが、アルミニウムは電池系で比較的反応性が高く電解質や溶媒の種類によって溶解するという性質を有している。

【0003】

【目的】本発明は、前記の問題を解決して、リチウム電池の容器および／または集電体、特にアルミニウムで作られた容器および／または集電体が実用上腐食が無く、かつ高エネルギー容量を有する電池を提供することを目的とする。

【0004】

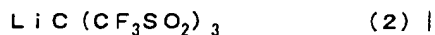
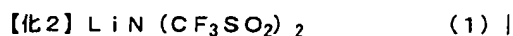
advanced. miniaturization of this kind of electronic equipment, making high performance has been required to also the secondary battery which supports these electric power in wave of making thin and the weight reduction. During this kind of demand, development of lithium secondary battery was advanced quickly as high energy density battery which is substituted to lead storage battery and NiCd battery. Regarding lithium secondary battery, expanding electrode surface area, in order to make battery property of current when discharging satisfactory, positive electrode plate and negative electrode plate through separator, winding in the coil, when battery is constituted is many. Majority is cylindrical as shape of battery which is formed at this kind of time. But, from designer of equipment which recently uses battery, it reached point where you can move aside demand mainly in order to make that adjusts battery shape to shape of equipment that. battery of thin form which is named paper battery, thin form flat battery or the plate battery as recently intends making thin in a way which answers to this demand is developed. These battery case have been produced steel sheet, or stainless steel which presently in inside and outside do nickel plating as material. In addition, for internal short prevention, or to insulating converting the battery container interior is done in order to prevent fact that lithium precipitates into case. But, as description above steel sheet, or stainless steel which in inside and outside do nickel plating when it uses, as battery container material or in case of the battery container which interior to insulating is converted, weight becomes the problem. density with steel is 7.8 to 8.0 with 7.8 and stainless steel, the lithium secondary battery where capacity density on that is high is developed, alight battery container it must be offered. In addition, it is a metal which ratio which in battery element is occupied in such as volume or weight being large uses for current collector, it can offer secondary battery where capacity density is higher by fact that the headquarters material is designated as light weight. Then, method which forms container or current collector with material which makes aluminum (density: approximately 2.7) which is a light weight metal main is adopted, but the aluminum relatively reactivity, has had property that is melted with the battery system to be high with types of electrolyte and solvent.

[0003]

[Objective] It designates that battery where as for this invention, solving the aforementioned problem, container and/or current collector of lithium battery, container and/or current collector which was made with especially aluminum is not corrosion in regard to utility, at the same time possesses high energy capacity is offered as objective.

[0004]

【構成】本発明者等は前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。即ち本発明によれば、少なくとも正極集電体層、正極活物質層、電解質層、リチウムもしくはリチウム化合物からなる負極活物質層、および負極集電体層の積層構造体と外装容器からなり、かつ外装容器がアルミニウムまたはアルミニウムを主とする材質からなる二次電池において、電解質層の電解質塩として、下式（１）、（２）、（３）および（４）で示されるスルホン酸塩よりなる群から選ばれた少なくとも１種とスルホン酸Ｌｉ塩以外の少なくとも一種のリチウム塩とを併用することにより、アルミニウムあるいはアルミニウムを主とする材質からなる容器が、リチウムと反応することがなく、かつ軽量で高エネルギー容量を有する電池を製造できることを見だし、本発明を完成した。

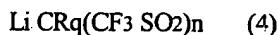
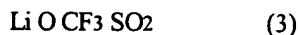
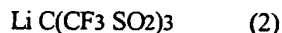


（式中、Ｒはアルキル基であり、 q および n は正の整数を表わす。ただし、 q と n の合計は３である。）

前記スルホン酸Ｌｉ塩以外のリチウム塩としては、例えば LiX （ X は、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 ClO_4^- および AlCl_4^- からなる群から選ばれたものである）で表わされるリチウム塩が挙げられる。前式（１）～（４）のリチウム塩と前式 LiX のリチウム塩の混合割合は、モル比で５０～２％、好ましくは２０～５％である。また、端子部を容器から絶縁された２つの端子とし、該端子がステンレス、ニッケル、もしくはそれらの合金からなる電池とすることにより、容器がリチウムと反応して腐食することのないサイクル特性の良好な電池を得ることができた。

【０００５】以下、本発明の二次電池の構成要素について具体的に説明する。本発明の電池において用いられる正極活物質は TiS_2 、 MoS_2 、 Co_2S_5 、 V_2O_5 、 MnO_2 、 CoO_2 等の遷移金属酸化物、遷移金属カルコゲン化合物およびこれらとＬｉとの複合体、有機物の熱重合体である一次元グラファイト化合物、フッ化カーボン、グラファイトあるいは 10^{-2}S/cm 以上の電気伝導度を有する導電性高分子、具体的にはポリアニリン、ポリピロール、ポリアズレン、ポリフェニレン、ポリアセチ

[Constitution] In order that this inventor etc solves aforementioned problem, the result of repeating diligent investigation this invention reached to completion. Namely in this invention we depend, At least positive electrode collector layer, positive electrode active material layer, electrolyte layer, It consists of lithium or lithium compound negative electrode active material layer, And of laminated structure and outdoor container of negative electrode collector layer to consist, At same time in secondary battery which consists of material where the outdoor container makes aluminum or aluminum main putting, electrolyte salt of electrolyte layer doing, In jointly using with at least 1 kind and lithium salt of at least one kind other than the sulfonic acid Li salt which are chosen from group which consists of sulfonate which is shown with formula below (1), (2), (3) and (4) to depend, Fact that battery where container which consists of material which makes aluminum or aluminum main, are not times when it reacts with lithium, at same time possesses high energy capacity with light weight can be produced was discovered, this invention was completed.



(In Formula, R is alkyl group, q and n display the positive integer. However, total of q and n is 3.)

As lithium salt other than aforementioned sulfonic acid Li salt, you can list the lithium salt which is displayed with for example LiX (X is something which is chosen from group which consists of PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , ClO_4^- and AlCl_4^-). lithium salt of preceding formula to (4) and mixture fraction of lithium salt of preceding formula LiX , are the 50 to 2 % and preferably 20 to 5 % with mole ratio. In addition, terminal was designated as 2 terminal which insulating is done from container, container reacting with lithium by making the battery where said terminal consists of stainless steel, nickel, or those alloy, satisfactory battery of cycle property which does not have the fact that it corrodes could be acquired.

[0005] You explain concretely below, concerning constituent of secondary battery of the this invention. As for positive electrode active material which is used in battery of this invention TiS_2 , MoS_2 , Co_2S_5 , V_2O_5 , MnO_2 , CoO_2 or other transition metal oxide, transition metal chalcogen compound and these and composite of Li, It is a thermal polymerization body of organic substance one dimensional graphitized substance, fluorocarbon, conductive polymer which possesses electrical conductivity of graphite or 10^{-2}

レン、ポリアセン、ポリフタロシアニン、ポリー３－メチルチオフェン、ポリピリジン、ポリフェニルベンジジン等の高分子およびこれらの誘導体が挙げられるが、100%の放電深度に対しても高いサイクル特性を示し、無機材料に比べ比較的過放電に強い導電性高分子を使用することが好ましい。また導電性高分子は成形加工性に優れているために従来にない特徴を生かすことができる。以上のような利点を導電性高分子は有しているが、これを正極に用いた二次電池には活物質の密度が低いため体積エネルギー密度が低く、また、電解液中に電極反応に充分足りるだけの電解質が必要であり、かつ充放電反応に伴う電解液濃度の変化が大きいため、液抵抗などの変化が大きくスムーズな充放電を行うには過剰な電解液が必要となるという問題点がある。このことはエネルギー密度を向上させる点で不利となる。これに対し、体積エネルギー密度の高い活物質として、上記無機カルコゲナイド化合物、無機酸化物を正極に用いることが考えられるがこれらは充放電に伴う電極反応でカチオンの電極中の拡散速度が遅いため急速充放電が難しく、過放電に対して可逆性が悪くサイクル寿命が低下するという問題点がある。また、無機活物質はそのままでは成形加工性が悪いため結着剤として4フッ化エチレン樹脂粉末などを用いて加圧成形することが多いがその場合電極の機械的強度は十分とはいえず、本発明で問題とされる過放電についてもリチウムイオンが過剰に蓄積されると結晶構造の破壊が起こり、二次電池としても機能を果たさなくなる。

【0006】このような不具合を解決するため、有機および無機の複合活物質、好ましくは有機活物質と粒子状の無機活物質の複合活物質を使用することが考えられる。この場合使用される高分子活物質としてはいずれも電気化学的なドーピングにより高い電気伝導度を示し、電極材料としてはいずれも 10^{-2} S/cm以上の電気伝導度が要求される。また、イオンの拡散性においても高いイオン伝導度が要求される。これらの高分子材料は電気伝導度の高さが集電能を有し、高分子としての結着能を持ち、さらには活物質としても機能する。また導電性高分子は卑な電位において絶縁化するためこの複合正極材料が過放電状態になったときにも導電性高分子が内部に複合化されている無機活物質に必要なリチウムイオンが蓄積されるのを防ぎ、無機活物質の結晶構造の破壊を防いでいる。結果として実質上過放電に強い電極を構成することとなっている。複合電極に用いられる導電性高

S/cm or greater, concretely you can list polyaniline, polypyrrole, poly azulene, polyphenylene, the polyacetylene, polyacene, poly phthalocyanine, poly 3-methyl thiophene, poly pyridine, polyphenyl benzidine or other polymer and these derivative, but vis-a-vis discharge depth of 100 % high cycle property is shown, relatively it is desirable in comparison with inorganic material to use the conductive polymer which is strong in overdischarge. In addition to utilize feature which to past is not because it is superior in molding property it is possible conductive polymer. Like above benefit it has possessed conductive polymer, but, Because density of active substance is low in secondary battery which uses this for the positive electrode volume energy density is low, in addition, in electrolyte solution satisfactory the sufficient electrolyte which is enough necessary in electrode reaction, because change of electrolyte solution concentration which at same time accompanies charge-discharge reaction is large, for liquid resistance or other change to do smooth charge-discharge largely, there is a problem that the excessive electrolyte solution becomes necessary. this energy density becomes disadvantageous in point which improves. Above-mentioned inorganic chalcogenide compound, you can think that inorganic oxide is used for the positive electrode, vis-a-vis this, as active substance where volume energy density is high, but as for these because diffusion rate in electrode of cation is slow with the electrode reaction which accompanies charge-discharge rapid charge-discharge is difficult, there is a problem that reversibility cycle lifetime decreases badly vis-a-vis overdischarge. In addition but, as for inorganic active substance because molding property is bad that way, the press molding doing is many making use of tetrafluoroethylene resin powder etc as adhesive in that case fully you cannot call mechanical strength of electrode, when and the lithium ion is accumulated to excess, concerning overdischarge which makes problem with this invention as secondary battery destruction of crystal structure it happens, you stop carrying out function.

[0006] In order to solve this kind of disadvantage, compound active substance of organic and inorganic, you can think that compound active substance of preferably organic active substance and particulate inorganic active substance is used. In this case as polymer active substance which is used high electrical conductivity is shown in each case and with electrochemical doping, as electrode material in each case electrical conductivity of the 10^{-2} S/cm or greater is required. In addition, high ionic conductivity is required regarding diffusivity of the ion. These polymeric material height of electrical conductivity have collector ability, furthermore as the active substance function with binding ability as polymer. In addition as for conductive polymer in order to insulating to convert in the low voltage when this compound anode material becoming overdischarge state even conductive polymer prevents fact that lithium ion above necessity for inorganic active substance

分子とは(1) 活物質としての能力を有する(2) 電解液に溶解しない(3) 高分子材料間の結着性を有している(4) 導電性を示す材料である。このとき無機活物質は導電性高分子に全体を包括される形となり、その結果無機活物質の周り全てが導電性を帯びることとなる。このような導電性高分子としてはポリアニリン(以下、PANIともいう)、ポリピロール、ポリフェニレン、ポリアセチレン、ポリフェニルベンジジン等のレドックス活性材料を挙げることができるが特に含窒素化合物において顕著な効果が観られる。これらの導電性高分子材料には導電性もさることながら、イオンの拡散性においても高いイオン導電性が要求されるがこれらの中でも重量あたりの電気容量が比較的大きくしかも安定に充放電のできる材料としてポリアニリン、ポリピロールおよびこれらの共重合体が好ましい。更に好ましくはポリアニリンである。複合電極に用いられる無機活物質は電位平坦性に優れるものが好ましく、具体的にはV、Co、Mn、Ni等の遷移金属酸化物もしくは前記遷移金属とアルカリ金属との複合酸化物を例示できるが、上記導電性高分子のアニオンの挿入、脱離に伴う電極電位に比較的近いところに放電曲線の電位平坦部がある結晶性五酸化バナジウムが好ましい。

【0007】本発明の電池に用いられる負極材料としては炭素材料が用いられる。炭素質負極活物質としてはグラファイト、ピッチコークス、合成高分子、天然高分子の焼成体が挙げられるが、本発明では(1) フェノール、ポリイミドなどの合成高分子、天然高分子を400～800℃の還元雰囲気中で焼成することにより得られる絶縁性ないしは半導体炭素、(2) 石炭、ピッチ、合成高分子、あるいは天然高分子を800から1300℃での還元雰囲気中で焼成することにより得られる導電性炭素体、(3) コークス、ピッチ、合成高分子、天然高分子、を2000℃以上の温度で還元雰囲気下焼成してなる炭素体、および天然グラファイトなどのグラファイト系炭素体が用いられるが、(3)の炭素体が好ましく、中でも天然グラファイトおよびメソフェーズピッチ、コークスを2500℃以上の還元雰囲気下焼成してなる炭素体が電位平坦性に優れ好ましい電極特性を有する。炭素体のシート化は炭素体と結着剤から湿式抄紙法を用いたり炭素材料に適当な結着剤を混合した塗料から塗布法により作成される。電極はこれに必要に応じて集電体に塗布、接着、圧着などの方法により担持することにより製造

which the composite making is done is accumulated in inside, prevents the destruction of crystal structure of inorganic active substance. It has meant with to form electrode which is strong in overdischarge with respect to substance as result. conductive polymer which is used for compound electrode as (1) active substance it is a material which shows (4) electrical conductivity which has possessed binding property between the (3) polymeric material which is not melted in (2) electrolyte solution which possesses the capacity. This time inorganic active substance becomes shape which entirely is included in the conductive polymer, means with that surroundings all of result inorganic active substance has the electrical conductivity. polyaniline (Below, even PANI you call), polypyrrole, polyphenylene, polyacetylene and polyphenyl benzdine or other redox active material charge can be listed as this kind of conductive polymer you can see marked effect but in the especially nitrogen-containing compound. In these conductive polymer material not only a electrical conductivity, regarding diffusivity of ion the high ionic conductivity is required, but electrical capacity per weight is large relatively even among these furthermore and polyaniline, polypyrrole and these copolymer are desirable as material which can make charge-discharge stable. Furthermore it is a preferably polyaniline. As for inorganic active substance which is used for compound electrode those which are superior in voltage flatness are desirable, but concretely composite oxide of the V, Co, Mn, Ni or other transition metal oxide or aforementioned transition metal and the alkali metal can be illustrated, crystalline vanadium pentoxide which is voltage flat part of the discharge curve in place where it is close to electrode potential which accompanies the insertion and removal of anion of above-mentioned conductive polymer relatively is desirable.

[0007] It can use carbon material as negative electrode material which is used for battery of the this invention. As carbonaceous negative electrode active material graphite, pitch coke, synthetic polymer, You can list pyrolysate of natural polymer, but, With this invention (1) phenol, polyimide or other synthetic polymer, insulating property which is acquired by calcining natural polymer with reducing atmosphere of the 400 to 800 °C or semiconductor carbon, (2) coal, pitch, synthetic polymer, Or it is acquired by calcining natural polymer with reducing atmosphere with 800 to 1300 °C the electrically conductive carbon body, (3) coke, pitch, synthetic polymer and natural polymer, under reducing atmosphere calcining with temperature of 2000 °C or higher, it can use carbon body, and then natural graphite or other graphite-based carbon body which become it possesses electrode characteristic where, but carbon body where the carbon body of (3) is desirable, under reducing atmosphere of 2500 °C or higher calcining natural graphite and mesophase pitch and coke even among them, becomes is superior in voltage flatness and is desirable. It is drawn up from paint to which making sheet of

することができる。]

【0008】本発明に使用する正極集電体としては例えばステンレス鋼、金、白金、ニッケル、アルミニウム、モリブデン、チタンなどの金属シート、金属箔、金属網、パンチングメタル、エキスパンドメタル、あるいは金属メッキ繊維、金属蒸着線、金属含有合成繊維などからなる網や不織布が挙げられる。中でも電気伝導度、化学的安定性、電気化学的安定性、経済性、加工性を考えるとアルミニウム、ステンレスを用いることが特に好ましい。更に好ましくはその軽量性からアルミニウムが好ましい。更に本発明に使用される正極集電体層およびまたは負極集電体層の表面は粗面化してあることが好ましい。粗面化を施すことにより活物質層の接触面が大きくなるとともに密着性も向上し電池としてのインピーダンスを下げる効果がある。また、塗料溶液を用いての電極作成においては粗面化処理を施すことにより活物質と集電体の密着性を大きく向上させることができる。粗面化処理としてはエメリー紙による研磨、ブラスト処理、化学的あるいは電気化学的エッチングがあり、これにより集電体を粗面化することができる。特にステンレス鋼の場合はブラスト処理、アルミニウムの場合はエッチング処理したエッチドアルミニウムを用いるのが好ましい。アルミニウムは柔らかい金属であるためブラスト処理では効果的な粗面化を施すことが難しく、アルミニウム自体の変形を招いてしまう。これに対して、エッチング処理はアルミニウムの変形やその強度自体を下げることなく、ミクロのオーダーで表面を効果的に粗面化することが可能であり、アルミニウムの粗面化としては最も好ましい方法である。

【0009】本発明に使用する電解液としては有機非水系極性溶媒を使用するが、有機非水系極性溶媒として非プロトン性でかつ高誘電率のものが好ましい。その具体例としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチラクトン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。特に、カーボネート系化合物の中でも直鎖状のジメチルカーボネートを含む系の電池では充放電効率、自己放電特性あるいはサイクル特性などに優れている。有機非水系極性溶媒は1種類のみを使用しても2種類以上混合してもよいが、本発明によればプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートの混合溶媒を用いるこ

carbon body uses the wet type paperlaying method from carbon body and/or and adhesive mixes suitable adhesive to carbon material by painting method. electrode can apply this to according to need current collector, can produce by bearing with glue and pressure bonding or other method.

[0008] You can list net and nonwoven fabric which consist of for example stainless steel, the gold, platinum, nickel, aluminum, molybdenum, titanium or other metal sheet, the metal foil, metal mesh, punched metal, expanded metal or metal plating fiber, metal vapor deposited wire and the metal-containing synthetic fiber etc as positive electrode collector which is used for this invention. When of electrical conductivity, chemical stability, electrochemical stability, economy and fabricability are thought even among them, especially it is desirable to use aluminum and stainless steel. Furthermore aluminum is desirable from lightness of preferably. Furthermore surface of positive electrode collector layer and/or negative electrode collector layer which is used for this invention the surface roughening being done is desirable. As contact surface of active material layer becomes large, by administering surface roughening there is an effect where also adhesion improves and lowers impedance as battery. In addition, adhesion of active substance and current collector it can improve largely making use of paint solution by administering surface roughening at time of electrode drawing up. There is grinding, a blast treatment, a chemical or a electrochemical etching due to emery paper, as the surface roughening surface roughening is possible current collector because of this. Especially in case of stainless steel in case of blast treatment and aluminum it is desirable to use etched aluminum which etching treatment is done. As for aluminum because it is a soft metal with blast treatment it is difficult, causes deformation of aluminum itself to administer the effective surface roughening. Vis-a-vis this, as for etching treatment with order of micro surface the surface roughening it is possible in effective without lowering deformation and strength itself of aluminum, to do, is most preferred method as surface roughening of the aluminum.

[0009] Organic nonaqueous system polar solvent is used as electrolyte solution which is used for this invention, but and those of high dielectric constant are desirable with aprotic as organic nonaqueous system polar solvent. As embodiment, propylene carbonate, ethylene carbonate, γ-butyrolactone, dimethyl sulfoxide, dimethylformamide, the dimethoxy ethane, dimethyl carbonate and diethyl carbonate etc can be listed, but it is not something which is limited in these. Especially, in battery of system which includes dimethyl carbonate of the straight chain even in carbonate compound charge-discharge efficiency, it is superior in self discharging characteristic or cycle property etc. Even when using only 1 kind, 2 kinds or more it is possible to mix the organic nonaqueous system polar solvent, but according to this

とにより、正負極の自己放電を抑え、サイクルによる容量の劣化を抑えることが可能である。また、従来エチレンカーボネートの低温による凝固が電池の低温特性を決定していたが、エチレンカーボネートと同様なカーボネート系材料であるプロピレンカーボネート、ジメチルカーボネートを混合することにより、低温による凝固を防ぎ、電池の低温特性の改善をすることができる。電解質濃度は使用する正極、電解質および有機非水系極性溶媒の種類などによって異なるので一概に規定することはできないが、通常0.1～10 mol/lの範囲とするのがよい。

【0010】本発明に用いられる固体電解質としては例えば無機系ではAgCl、AgBr、AgI、LiI、等の金属ハロゲン化物、RbAg₄I₅、RbAg₄I₄CNイオン伝導体などが挙げられる。また有機系ではポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリビニリデンフルオライド、ポリアクリロニトリル等をポリマーマトリクスとして電解質塩を溶解せしめた複合体、あるいはこれらの架橋体、低分子ポリエチレンオキサイド、ポリエチレンイミン、クラウンエーテルなどのイオン解離基をポリマー主鎖にグラフト化した高分子固体電解質が挙げられる。ゲル状高分子固体電解質は通常の電解液に重合性化合物を加え、熱あるいは光によって重合を行い電解液を固体化するものである。より具体的にはWO 91/14294記載のものが用いられる。重合性化合物としてアクリレート（たとえばメトキシジエチルグリコールメタアクリレート、メトキシジエチレングリコールジアクリレート）系化合物を過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル、メチルベンゾイルホルメート、ベンゾインイソプロピルエーテル、等の重合開始剤を用いて重合させ電解液を固体化するものである。このような固体電解質の中でイオン導電度、可とう性の点からゲル状高分子固体電解質を用いることが望ましい。本発明においてゲル状高分子固体電解質に用いる電解質塩としてはリチウム（ビス）トリフルオロメタンスルホンイミドとリチウムテトラフルオロボレートとを混合してなるものが好ましく、これによりアルミニウムの腐食を抑えるばかりでなく、高エネルギー密度と高いサイクル特性とを兼ね備えたリチウム二次電池を提供できることが見いだされた。本発明の電池においてはセパレーターを使用することができる。セパレーターとしては電解質溶液のイオン移動に対して低抵抗であり、かつ溶液保持に優れたものを使用するのがよい。そのようなセパレーター例としてはガラス繊維、フィルター、ポリエステル、テフロン、ポリフロン、ポリプロピレンなどの高分子繊維からなる不織布フィルター、ガラス繊維とそれらの高分子繊維を混用した不織布フィルターなどを挙げることができる。

invention it is possible to hold down the self discharging of positive/negative electrode by using mixed solvent of propylene carbonate, ethylene carbonate and the dimethyl carbonate, to hold down deterioration of capacity with cycle. In addition, solidification until recently due to low temperature of ethylene carbonate the low temperature property of battery was decided it prevents solidification due to the low temperature, but by mixing propylene carbonate and dimethyl carbonate which are a carbonate type material which is similar to ethylene carbonate, can improve low temperature property of battery. Because electrolyte concentration differs depending upon positive electrode, electrolyte and the types etc of organic nonaqueous system polar solvent which are used, it is not possible to stipulate unconditionally. it is good usually to make range of 0.1 to 10 mol/l.

[0010] With for example inorganic type you can list AgCl, AgBr, AgI, the LiI, or other metal halide, RbAg₄I₅ and RbAg₄I₄CN ionic conductor etc as solid electrolyte which is used for this invention. In addition with organic type composite or these crosslinked article which melts the electrolyte salt with polyethylene oxide, polypropylene oxide, polyvinylidene fluoride and polyacrylonitrile etc as the polymer matrix, polymeric solid electrolyte which grafting is done can list low molecular weight polyethylene oxide, polyethylene imine and crown ether or other ionically disassociated group to polymer main chain. gel polymeric solid electrolyte polymerizes and in conventional electrolyte solution including polymerizable compound, with heat or light it is something which electrolyte solution solidification is done. It can use those which are stated more concretely in the WO 91/14294. As polymerizable compound polymerizing acrylate (for example methoxy diethyl glycol methacrylate and methoxy diethylene glycol diacrylate) compound making use of benzoyl peroxide, the azobisisobutyronitrile, methyl benzoyl formate, benzoin isopropyl ether and or other polymerization initiator it is something which the electrolyte solution solidification is done. It is desirable in this kind of solid electrolyte to use gel polymeric solid electrolyte from point of ionic conductivity and flexibility. Regarding to this invention, mixing with lithium (bis) trifluoromethane sulfonimide and lithium tetrafluoroborate as the electrolyte salt which it uses for gel solid electrolyte, it was discovered that lithium secondary battery where those which become are desirable, not only holding down the corrosion of aluminum because of this, hold with high energy density and the high cycle property can be offered. separator can be used regarding battery of this invention. As separator it is a low resistance vis-a-vis ion migration of electrolyte solution, it is good to use those which at same time are superior in solution retention. nonwoven fabric filter which consists of glass fiber, filter, polyester, the Teflon, Polyflon and polypropylene or other polymer fiber as that kind of separator example and glass fiber then nonwoven

【0011】以下、本発明の二次電池を、実施例によりさらに具体的に説明する。ただし、本発明の電池は以下の実施例に示すものに限定されるものではなく、電池ケースの大きさ、厚さ、材質、端子の位置、上蓋との溶接方法、正極・負極の種類など細部については用途等を考慮してそれぞれ変更されるものである。

【0012】実施例1

図1において1は正極板であり、化学重合して得たPANi粉末をN-メチルピロリドンに溶解したPANi溶液に、平均粒子5 μ mのV₂O₅粉末をPANiに対しPANi:V₂O₅=3:7の重量比で上記溶液に均質に混合した塗布液を厚さ20 μ mのSUS箔の両面に塗布・乾燥し、所定の寸法に切断することによって得た。電極の大きさは44 \times 77mmで厚さは150 μ mである。2は負極であり負極活物質としてコークスを2500 $^{\circ}$ Cで焼成した炭素を47.4重量部、ポリビニリデンフルオライド5.2重量部、n-メチルピロリドン47.4重量部からなる塗布用溶液をブラスト処理を施したステンレス鋼(SUS304)集電体上両面に塗布し、80 $^{\circ}$ Cで乾燥させることにより得られたものを(大きさ45 \times 78mm、厚さ150 μ m)用いた。3はセパレーターで多孔性のポリプロピレン製フィルム(商品名セルガード)を用いて負極を袋状に包んである。前記セパレーターには1.8M濃度のLiN(CF₃SO₂)₂+0.2M濃度LiBF₄/(プロピレンカーボネート+エチレンカーボネート+ジメトキシエタン)(体積比7:3)の電解液80%、エトキシジエチレングリコールアクリレート19.2%、ベンゾインイソプロピルエーテルを0.8%混合した高分子固体電解質組成物を浸透させ、高圧水銀灯を照射し、ゲル化させたものを用いた。これらの電極群を8対向となるように積層した後JIS高力アルミニウム合金第1種製の電池ケース4(壁厚300 μ m)に挿入した。次に各正極から取り出し重ねたステンレス製のリード5を6のニッケル製正極端子にスポット溶接する。また各負極から取り出し重ねたニッケル製のリード7を8のニッケル製負極端子にスポット溶接する。そして上蓋9をケース4にかぶせ、周囲を融着することにより完成電池とした。この電池の完成寸法は48 \times 85 \times 3mmである。図2に本電池の重量当りの容量密度とサイクル特性を示す。

fabric filter etc which those polymer fiber blend is done can be listed.

[0011] Furthermore you explain concretely below, secondary battery of this invention, with the Working Example. However, battery of this invention is not something which is limited in those which are shown in Working Example below, considering application etc the size of battery case, position of thickness, material and the terminal, concerning narrow part, such as welding method of lid and types of the positive electrode * negative electrode is something which is modified respectively.

[0012] Working Example 1

1 it was a positive electrode plate in Figure 1, chemical polymerization it did and in the PANi solution which melts PANi powder which is acquired in N-methyl-pyrrolidone, V₂O₅ powder of average particle 5 μ m application * it dried coating solution which with the weight ratio of PANi: V₂O₅ = 3:7 is mixed to uniform in above-mentioned solution vis-a-vis PANi in both surfaces of SUS foil of thickness 20 μ m, it acquired by cutting off in predetermined dimension. As for size of electrode as for thickness it is a 150 μ m with the 44 X 77 mm. 2 was negative electrode and carbon which calcines coke with the 2500 $^{\circ}$ C as negative electrode active material solution for application which consists of the 47.4 parts by weight, poly vinylidene fluoride 5.2 parts by weight and n - methyl pyrrolidone 47.4 parts by weight was applied to both surfaces on stainless steel (SUS 304) current collector which administers blast treatment, those which are acquired by drying with the 80 $^{\circ}$ C were used (size 45 X 78 mm and thickness 150 μ m). As for 3 with separator negative electrode is wrapped in bag making use of porous polypropylene film (tradename Selguard). electrolyte solution 80 % of LiN(CF₃SO₂)₂ + 0.2M concentration LiBF₄ / (propylene carbonate + ethylene carbonate + dimethoxy ethane) (volume ratio 7:3) of 1.8M concentration, ethoxy diethylene glycol acrylate polymeric solid electrolyte composition which the 19.2 % and benzoin isopropyl ether 0.8 % is mixed permeating in the aforementioned separator, it irradiated high pressure mercury lamp, it used those which the gelation are done. After in order to become 8 opposition, laminating these electrode group, it inserted in battery case 4 (wall thickness 300 μ m) of JIS high strength aluminum alloy type 1 make. It removes from each positive electrode next and spot weld it does lead 5 of the stainless steel which is repeated in nickel positive electrode terminal of 6. In addition it removes from each negative electrode and spot weld it does lead 7 of nickel which is repeated in nickel negative electrode terminal of 8. And you covered lid 9 on case 4, you made completed battery by the melt adhesion doing periphery. Completion dimension of this battery is 48 X

carbon
positive electrode
etch. Aluminum
20 μm thick

85 X 3 mm. capacity density and cycle property of per weight of this battery are shown in the Figure 2.

【0013】実施例2

本実施例の電池は、正極の集電体を厚さ20 μmのエッチドアルミニウムを用いた他は実施例1と同様の構成の電池である。図2に本電池の重量当りの容量密度とサイクル特性を示す。

[0013] Working Example 2

As for battery of this working example, current collector of positive electrode besides the etched aluminum of thickness 20 μm is used it is a battery of constitution which is similar to Working Example 1. capacity density and cycle property of per weight of this battery are shown in the Figure 2.

【0014】実施例3

セパレーターには1. 8M濃度のLiN(CF₃SO₂)₂ + 0.2M濃度LiPF₆/ (プロピレンカーボネート + ジメトキシカーボネート + エチレンカーボネート) の電解液80%、エトキシジエチレングリコールアクリレート19.2%、ベンゾインイソプロピルエーテルを0.8%混合した高分子固体電解質組成物を浸透させ、高圧水銀灯を照射し、ゲル化させたものを用いた他は実施例2と同様の構成の電池である。図2に本電池の重量当りの容量密度とサイクル特性を示す。

[0014] Working Example 3

Electrolyte solution 80 % of LiN(CF₃SO₂)₂ + 0.2M concentration LiPF₆ / (propylene carbonate + dimethoxy carbonate + ethylene carbonate) of 1.8M concentration, ethoxy diethylene glycol acrylate polymeric solid electrolyte composition which the 19.2 % and benzoin isopropyl ether 0.8 % is mixed permeating in separator, irradiates high pressure mercury lamp, besides those which gelation are done are used it is a battery of constitution which is similar to Working Example 2. capacity density and cycle property of per weight of this battery are shown in the Figure 2.

【0015】実施例4

本実施例の電池は、コークスを2500℃で焼成した炭素と天然グラファイトとを1:1で複合したものを負極活物質とした他は実施例3と同様の構成の電池である。図2に本電池の重量当りの容量密度とサイクル特性を示す。

[0015] Working Example 4

As for battery of this working example, besides those which compound carbon and natural graphite which calcine coke with 2500 °C with 1:1 are designated as negative electrode active material it is a battery of constitution which is similar to Working Example 3. capacity density and cycle property of per weight of this battery are shown in the Figure 2.

【0016】実施例5

セパレーターには1. 8M濃度のLiC(CF₃SO₂)₂ + 0.2M濃度LiBF₄/ (プロピレンカーボネート + ジメトキシカーボネート + エチレンカーボネート) の電解液80%を用いる以外は実施例1と同様の電池を作製した。

[0016] Working Example 5

Other than using electrolyte solution 80 % of LiC(CF₃SO₂)₂ + 0.2M concentration LiBF₄ / (propylene carbonate + dimethoxy carbonate + ethylene carbonate) of 1.8M concentration, battery which is similar to Working Example 1 was produced in separator.

【0017】実施例6

セパレーターには1. 8M濃度のLiCH₃(CF₃SO₂)₂ + 0.2M濃度LiBF₄/ (プロピレンカーボネート + ジメトキシカーボネート + エチレンカーボネート) の電解液80%を用いる以外は実施例1と同様の電池を作製した。

[0017] Working Example 6

Other than using electrolyte solution 80 % of LiCH₃(CF₃SO₂)₂ + 0.2M concentration LiBF₄ / (propylene carbonate + dimethoxy carbonate + ethylene carbonate) of 1.8M concentration, battery which is similar to Working Example 1 was produced in separator.

【0018】比較例1

本比較例の電池は、セパレーターに2M濃度LiCFC₃S

[0018] Comparative Example 1

Battery of this Comparative Example, electrolyte solution 80

O₃/ (プロピレンカーボネート+ジメトキシエタン) (体積比7:3) の電解液80%、エトキシジエチレングリコールアクリレート19.2%、ベンゾインイソプロピルエーテルを0.8%混合した高分子固体電解質組成物を浸透させ、高圧水銀灯を照射し、ゲル化させたものを用いた以外は実施例1と同様の構成の電池である。図2に本電池の重量当りの容量密度とサイクル特性を示す。

【0019】比較例2

本比較例の電池は、SUS304製の電池ケース(壁厚300μm)を用いた以外は実施例1と同様の構成の電池である。図2に本電池の重量当りの容量密度とサイクル特性を示す。

【0020】比較例3

本比較例の電池は、セパレーターに2M濃度LiBF₄/ (プロピレンカーボネート+ジメトキシカーボネート+エチレンカーボネート) の電解液80%、エトキシジエチレングリコールアクリレートを19.2%、ベンゾインイソプロピルエーテルを0.8%混合した高分子固体電解質組成物を浸透させ、高圧水銀灯を照射し、ゲル化させたものを用いた他は実施例3と同様の構成の電池である。図2に本電池の重量当りの容量密度とサイクル特性を示す。

【0021】以下、本発明の具体的実施態様を示す。

1. 少なくとも正極集電体層、正極活物質層、電解質層、リチウムもしくはリチウム化合物からなる負極活物質層、および負極集電体層の積層構造体と外装容器からなる二次電池において、該外装容器がアルミニウムまたはアルミニウムを主とする材質からなり、かつ電解質層の電解質塩が前式(1)、(2)、(3)および(4)で示されるスルホン酸塩よりなる群から選ばれた少なくとも1種とスルホン酸Li塩以外の塩とを併用するものであることを特徴とする二次電池。

2. 前記1の二次電池において、スルホン酸塩Li以外のLi塩が、LiX(Xは、PF₆⁻、SbF₆⁻、AsF₆⁻、ClO₄⁻およびAlCl₄⁻からなる群から選ばれたもの)である二次電池。

% of 2M concentration LiCF₃SO₃/(propylene carbonate + dimethoxy ethane)(volume ratio 7:3), ethoxy diethylene glycol acrylate polymeric solid electrolyte composition which 19.2 % and benzoin isopropyl ether 0.8 % is mixed permeating in the separator, irradiates high pressure mercury lamp, other than using those which gelation are done it is a battery of constitution which is similar to the Working Example 1. capacity density and cycle property of per weight of this battery are shown in the Figure 2.

[0019] Comparative Example 2

As for battery of this Comparative Example, other than using battery case (wall thickness 300 μm) of the SUS304, it is a battery of constitution which is similar to the Working Example 1. capacity density and cycle property of per weight of this battery are shown in the Figure 2.

[0020] Comparative Example 3

Battery of this Comparative Example, electrolyte solution 80 % of 2M concentration LiBF₄/(propylene carbonate + dimethoxy carbonate + ethylene carbonate), ethoxy diethylene glycol acrylate polymeric solid electrolyte composition which 19.2 % and benzoin isopropyl ether 0.8 % is mixed permeating in the separator, irradiates high pressure mercury lamp, besides those which gelation are done are used it is a battery of constitution which is similar to the Working Example 3. capacity density and cycle property of per weight of this battery are shown in the Figure 2.

[0021] Below, concrete embodiment of this invention is shown.

1. at least positive electrode collector layer, positive electrode active material layer, electrolyte layer, It consists of lithium or lithium compound negative electrode active material layer, secondary battery which designates that it is something which jointly uses with at least 1 kind and salt other than sulfonic acid Li salt which are chosen from group which consists of sulfonate which consists of material where said outdoor container makes aluminum or aluminum main, and in laminated structure of the negative electrode collector layer and secondary battery which consists of outdoor container, at same time the electrolyte salt of electrolyte layer preceding formula, (2), is shown with (3) and (4) as feature.

In secondary battery of 2. aforementioned 1, Li salt other than the sulfonate Li, secondary battery which is a LiX (As for X, those which are chosen from group which consist of PF₆⁻, SbF₆⁻, AsF₆⁻, ClO₄⁻ and AlCl₄⁻).

3. 前記 1 ないし 2 の二次電池において、端子が容器から絶縁されておりステンレス、ニッケル、またはその合金からなる二次電池。

4. 前記 1 ないし 3 の二次電池において、正極活性物質層が無機活性物質材料と導電性高分子材料との複合材料である二次電池。

5. 前記 1 ないし 4 の二次電池において、無機活性物質材料が V、Co、Mn、Ni 等の遷移金属酸化物もしくは前記遷移金属とアルカリ金属との複合酸化物であり、導電性活性物質材料がポリアニリンである二次電池。

6. 前記 1 ないし 5 の二次電池において、無機活性物質材料が五酸化バナジウムである二次電池。

【0022】 7. 前記 1 ないし 6 の二次電池において、負極活性物質が炭素材料で構成されたものである二次電池。

8. 前記 1 ないし 7 の二次電池において、正極および/または負極集電体層が、表面が粗面化されているものである二次電池。

9. 前記 8 の二次電池において、正極集電体層がブラスト処理したステンレス鋼である二次電池。

10. 前記 8 ないし 9 の二次電池において、正極集電体層がエッチング処理したエッチドアルミニウムである二次電池。

11. 前記 8 ないし 10 の二次電池において、負極集電体層がエッチング処理した圧延銅箔である二次電池。

【0023】 12. 前記 1 ないし 11 の二次電池において、電解質の溶媒が、非プロトン性でかつ高誘電率の有機非水系極性溶媒を含有するものである二次電池。

13. 前記 12 の二次電池において、有機非水系極性溶媒が、ジメチルカーボネートを含有するものである二次電池。

14. 前記 12 の二次電池において、有機非水系極性溶媒が、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートおよびジメチルカーボネートの混合溶媒である二次電池。

In 3. aforementioned 1 or secondary battery of 2, secondary battery where terminal insulating is done from container and consists of the stainless steel, nickel or alloy.

In secondary battery of 4. aforementioned 1 through 3, secondary battery where the positive electrode active material layer is composite material of inorganic active substance material and conductive polymer material.

In secondary battery of 5. aforementioned 1 to 4, inorganic active substance material is composite oxide of V, Co, Mn, Ni or other transition metal oxide or aforementioned transition metal and alkali metal, secondary battery where electrical conductivity active substance material is polyaniline.

In secondary battery of 6. aforementioned 1 to 5, secondary battery where the inorganic active substance material is vanadium pentoxide.

[0022] In secondary battery of 7. aforementioned 1 through 6, secondary battery which is something where negative electrode active material consists carbon material.

In 8. aforementioned 1 or secondary battery of 7, the positive electrode and/or negative electrode collector layer, surface surface roughening secondary battery which is something which is done.

In secondary battery of 9. aforementioned 8, positive electrode collector layer blast treatment the secondary battery which is a stainless steel which is done.

In 10. aforementioned 8 or secondary battery of 9, positive electrode collector layer the etching secondary battery which is a etched aluminum which is done.

In 11. aforementioned 8 or secondary battery of 10, negative electrode collector layer the etching secondary battery which is a rolled copper foil which is done.

[0023] In 12. aforementioned 1 or secondary battery of 11, solvent of electrolyte, with aprotic and secondary battery which is something which contains organic nonaqueous system polar solvent of high dielectric constant.

In secondary battery of 13. aforementioned 12, organic nonaqueous system polar solvent, secondary battery which is something which contains dimethyl carbonate.

In secondary battery of 14. aforementioned 12, organic nonaqueous system polar solvent, secondary battery which is a mixed solvent of propylene carbonate, ethylene carbonate and dimethyl carbonate.

15. 前記1ないし14の二次電池において、電解質層の電解質塩がリチウム(ビス)トリフルオロメタンスルホンイミドとリチウムテトラフルオロボレートを含むものである二次電池。

16. 前記1ないし15の二次電池において、電解質層が固体電解質である二次電池。

[0024]

【効果】

1. 請求項1

電解質層の電解質塩として、前式(1)、(2)、(3)および(4)で示されるスルホン酸塩よりなる群から選ばれた少なくとも1種と、スルホン酸Li塩以外の少なくとも1種のリチウム塩、特にLiX(Xは前記に同じ)で表わされるLi塩とを併用することにより、アルミニウムまたはアルミニウムを主とする材質からなる電池において、電池容器がリチウムと反応することがなく、電池全体を軽量化でき、ひいては内部要素が同容量のものでも重量当りの容量密度が向上し、また高いサイクル特性が得られるという効果が得られる。

2. 請求項2

端子部が容器から絶縁された2つの端子とし、該端子がステンレス、ニッケル、もしくはそれらの合金からなる電池とすることにより容器がリチウムと反応して腐食することのないサイクル特性の良好な電池を得ることができる。

3. 請求項3

正極活物質層が無機活物質材料と導電性高分子活物質材料との複合材料とすることにより、過放電時においても正極が劣化することのない電池が得られた。

4. 請求項4

複合材料の無機活物質材料が五酸化バナジウムであり、導電性活物質材料がポリアニリンとすることにより高い容量と生産性を有した電池が得られた。

5. 請求項5

プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートおよびジメチルカーボネートの混合溶媒を用いることにより正負極の自己放電を抑え、高エネルギー密度と高いサイク

In 15. aforementioned 1 or secondary battery of 14, secondary battery which is something where electrolyte salt of electrolyte layer contains lithium (bis) trifluoromethane sulfonimide and the lithium tetrafluoroborate.

In secondary battery of 16. aforementioned 1 to 15, secondary battery where the electrolyte layer is solid electrolyte.

[0024]

[Effect(s)]

1. Claim 1

Electrolyte salt of electrolyte layer doing, preceding formula, (2), is chosen from group which consists of sulfonate which is shown with (3) and (4) at least 1 kind which, lithium salt of at least 1 kind other than sulfonic acid Li salt, Especially, there are not times when battery container reacts with lithium in battery which consists of material which makes aluminum or the aluminum main by jointly using with Li salt which is displayed with the LiX (As for X on description above same), weight reduction it is possible, consequently interior element capacity density of per weight improves even with those of same capacity, effect that is acquired battery entirety in addition high cycle property is acquired.

2. Claim 2

Terminal makes 2 terminal which insulating is done from container, the container reacting with lithium by making battery where said terminal consists of stainless steel, nickel, or those alloy satisfactory battery of cycle property which does not have fact that it corrodes can be acquired.

3. Claim 3

Battery which does not have fact that positive electrode deteriorates due to fact that positive electrode active material layer makes composite material of inorganic active substance material and conductive polymer active substance material, in time of overdischarge acquired.

4. Claim 4

Inorganic active substance material of composite material was vanadium pentoxide, battery which possesses the high capacity and productivity due to fact that electrical conductivity active substance material makes polyaniline acquired.

5. Claim 5

Self discharging of positive/negative electrode was held down by using mixed solvent of propylene carbonate, the ethylene carbonate and dimethyl carbonate, battery which holds with

ル特性とを兼ねそなえた電池を得た。

8. 請求項 6

電解質層が固体電解質であることにより高い容量でありながら生産性に優れた電池が得られた。

【図面の簡単な説明】

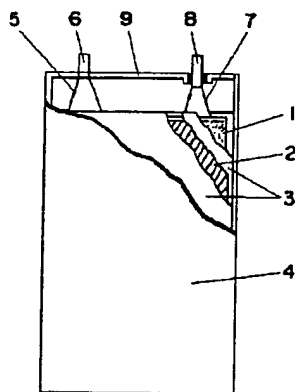
【図 1】 実施例 1 の電池の断面構造を示す図である。

【図 2】 各実施例と各比較例の電池の重量当りの容量密度とサイクル特性を示す図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレーター
- 4 電池ケース
- 5 正極リード
- 6 正極端子
- 7 負極リード
- 8 負極端子
- 9 上蓋

【図 1】



high energy density and the high cycle property was acquired.

8. Claim 6

Although being a high capacity, due to fact that electrolyte layer is the solid electrolyte battery which is superior in productivity acquired.

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1] It is a figure which shows cross section structure of battery of Working Example 1.

[Figure 2] It is each Working Example and a capacity density of per weight of battery of each Comparative Example and a figure which shows cycle property.

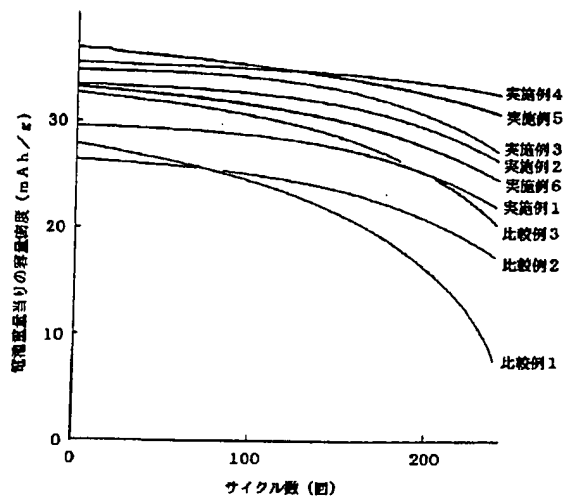
[Explanation of Reference Signs in Drawings]

- 1 positive electrode
- 2 negative electrode
- 3 separator
- 4 battery case
- 5 positive electrode lead
- 6 positive electrode terminal
- 7 negative electrode lead
- 8 negative electrode terminal
- 9 lid

[Figure 1]

【図2】

[Figure 2]



(57) [Abstract]

[Problem] It is an object of the present invention to provide a lithium battery which has a high energy capacity and in which a case and/or a collector, in particular, a case and/or a collector manufactured from aluminum, demonstrates no corrosion in practical applications.

[Means to Resolve the Problem] A secondary battery comprising an outer case and a stacked structure consisting of a positive electrode collector layer, a positive electrode active mix layer, an electrolyte layer, a negative electrode active mix layer consisting of lithium or lithium compound, and a negative electrode collector layer, wherein said outer case consists of aluminum or a material based on aluminum and the electrolyte salt of the electrolyte layer is a combination of at least one sulfonate selected from a group consisting of sulfonates represented by the following formulas (1), (2), (3) and (4) and at least one lithium salt other than lithium sulfonate.

[Formula 1] $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$	(1)
$\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$	(2)
$\text{LiOCF}_3\text{SO}_2$	(3)
$\text{LiCR}_q(\text{CF}_3\text{SO}_2)_n$	(4)

(in the formulas, R is an alkyl group, q and n are positive integers, with the total of q and n being 3).

[Patent Claims]

[Claim 1] A secondary battery comprising an outer case and a stacked structure consisting of a positive electrode collector layer, a positive electrode active mix layer, an electrolyte layer, a negative electrode active mix layer consisting of lithium or lithium compound, and a negative electrode collector layer, wherein said outer case consists of aluminum or a material based on aluminum and the electrolyte salt of the electrolyte layer is a combination of at least one sulfonate selected from a group consisting of sulfonates represented by the following formulas (1), (2), (3) and (4) and at least one lithium salt other than lithium sulfonate.

[Claim 2] The secondary battery as described in Claim 1, which has two terminal insulated from the case, said terminals consisting of stainless steel, nickel, or alloys thereof.

[Claim 3] The secondary battery as described in Claim 1 or 2, wherein the positive electrode active mix layer is a composite material consisting of an inorganic active mix material and an electrically conductive polymer material.

[Claim 4] The secondary battery as described in Claim 3, wherein the inorganic active mix material is vanadium pentoxide and the electrically conductive active mix material is polyaniline.

[Claim 5] The secondary battery as described in Claim 1, 2, 3, or 4, wherein the electrolyte solvent is propylene carbonate, ethylene carbonate, and methyl carbonate.

[Claim 6] The secondary battery as described in Claim 1, 2, 3, 4, or 5, wherein the electrolyte layer is a solid electrolyte.